

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Publication number:

0 354 573 B1

(12)

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication of patent specification: **16.03.94** (51) Int. Cl.⁵: **C04B 35/48**, C01G 25/02

(21) Application number: **89114825.6**

(22) Date of filing: **10.08.89**

(54) **Stabilized zirconia.**

(30) Priority: **10.08.88 US 230634**

(43) Date of publication of application:
14.02.90 Bulletin 90/07

(45) Publication of the grant of the patent:
16.03.94 Bulletin 94/11

(84) Designated Contracting States:
AT DE ES FR GB IT SE

(56) References cited:
EP-A- 0 131 774
EP-A- 0 206 780
EP-A- 0 279 102
US-A- 3 957 500

(73) Proprietor: **W.R. Grace & Co.-Conn.**
Grace Plaza,
1114 Avenue of the Americas
New York, New York 10036-7794(US)

(72) Inventor: **Quadir, Tariq**
10917 Brennan Court
Columbia Maryland 21044(US)

(74) Representative: **Abitz, Walter, Dr.-Ing. et al**
Patentanwälte Abitz & Partner
Postfach 86 01 09
D-81628 München (DE)

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid (Art. 99(1) European patent convention).

EP 0 354 573 B1

DescriptionBackground of the Invention

1. Field of the Invention

This invention relates to ceramics, and more particularly to improving the properties of ceramic zirconia.

2. Description of the Previously Published Art

Because of its toughness, wear resistance, hardness, low thermal conductivity, and other properties, zirconia (ZrO_2) has found numerous ceramic applications. Typical of these uses (e.g., in gasoline or diesel engines) are wear buttons for valve tappets; valve seats; oxygen sensor sleeves; piston caps (for diesels), and precombustion chamber elements (for diesels). Typical non-auto engine uses include grinding balls, dies, check valves and the like.

Zirconia competes with or has replaced other ceramics for the above uses.

In all of the above uses the zirconia is prepared in a particular crystal morphology, viz., in tetragonal form. There are three commonly occurring and established crystal forms of zirconia: cubic, tetragonal, and monoclinic. Cubic is the normal form at high temperature. The tetragonal form can exist at room temperature, but is metastable and under stress tends to transform to the monoclinic form, with increase in volume and loss of various important properties. The form of zirconia desired for practically all the above mentioned ceramic end uses is the tetragonal. However the tetragonal in the unstabilized form, unfortunately, tends to convert to the less desirable monoclinic form, even on standing at room temperature. This conversion is also grain size dependent, the larger the grain size the easier the transformation. Transformation may be quite rapid under stress unless the zirconia is pre-stabilized in some way. It is of course also temperature dependent.

Various modifications and/or treatments of zirconia have been tried in efforts to minimize conversion of tetragonal to the monoclinic form. One approach is to use extremely fine zirconia powder such as less than 200 Angstrom units as reported in Jour. Phys. Chem, 69, 1238 (1965). Another approach is to add one or more stabilizers. The addition of yttria (Y_2O_3) and ceria (CeO_2) to stabilize the tetragonal zirconia system has been reported in Jour. Mat. Sci., 20, 3988-3992 (1985). In U.S. Patent No. 4,753,902 zirconia is stabilized with two components. The first is from 5 to 45 mole percent titania. The second can be either (a) up to 10 mole percent of rare earth oxide, (b) up to 7 mole percent yttria or (c) up to 20 mole percent ceria.

3. Objects of the Invention

It is an object of the invention to provide a stabilized tetragonal zirconia which is cost effective. These properties include improved flexural strength, low temperature stability, fracture toughness, and hardness; improved resistance to thermal shock, abrasion and erosion; and others.

It is a further object to stabilize ceramic zirconia with dysprosia, ceria, and a third component which is either yttria or titania.

It is also an object to provide shaped zirconia ceramics of superior thermal and mechanical properties.

These and further objects will become apparent as the description of the invention proceeds.

Summary of the Invention

The present invention is directed towards lowering the cost by addition of small amounts of a three component stabilizer to tetragonal zirconia which comprises a mixture of dysprosia (Dy_2O_3), ceria, and a third stabilizer which is either yttria or titania. The stabilized zirconia composition on a molar basis is made of (A) between 0.3 - 1.3 percent dysprosia; (B) between 7.0 - 8.5 percent ceria; (C) a third stabilizer which is either (i) between 0.5 - 0.8 percent yttria; (ii) between 0.8 - 1.5 percent titania; or (iii) mixtures of (i) and (ii) containing up to a combined total of 2.3 percent; and (D) the balance making 100 percent being zirconia in the tetragonal form as determined by Xray diffraction. When ceramic zirconia is used industrially for its toughness and low thermal conductivity, it is preferred that the zirconia be in its tetragonal crystalline form. It is this form which presents the most desirable properties including fracture resistance. The stress around a crack tip tends to convert tetragonal zirconia into the monoclinic form, impeding the crack growth and hence resulting in toughening of the system, which is the so-called "stress-induced transformation". We have found that the combination of the stabilizers, Dy_2O_3 , CeO_2 , and Y_2O_3 and/or TiO_2 , in the specified

amounts when added to the zirconia system lowers the tetragonal to monoclinic transformation temperature so that the tetragonal phase is retained at room temperature. Thus it is the multiple effect in appropriate combination of Dy_2O_3 and CeO_2 with either Y_2O_3 or TiO_2 which is utilized to retain the tetragonal phase at room temperature.

Description of the Preferred Embodiments

As recognized by one skilled in the art, the preferred starting particle size of ZrO_2 powder is a tradeoff between finer sizes for increased reactivity sintering and larger sizes for easier powder handling during processing. In the case described herein, the ZrO_2 powder preferably has an average particle size below about 2,000nm (20,000 Angstrom) units since the smaller, more reactive particle size aids sintering. For zirconia particles sizes below 20nm (200 Angstrom) units the present stabilizer system may become somewhat less effective, since material this fine is fairly stable anyhow as discussed in the J. Phys. Chem. article. It may be noted that zirconia at 20nm (200 Angstrom) units, so far as is known, is not available commercially in non-agglomerated form. Thus the zirconia average particle size above 20nm (200 Angstrom) units is preferred. Zirconia powder which is commercially available as agglomerates averaging less than about 1.0 μm in size is a preferred material. In such commercial powders, the zirconia is in the monoclinic form, except for the finest particles, which may be in the tetragonal form. On sintering, the stabilizers diffuse into the zirconia and it changes to the tetragonal form.

Sources of yttria, dysprosia, and ceria include the preferred nitrates as well as other soluble salts such as oxalates, acetates, chlorides, etc. Also, the stabilizers can be added simply as oxides, in which case the calcination step to decompose the salts can be omitted. Solvents for the stabilizers in salt form include the preferred low cost water as well as other solvents such as isopropyl alcohol, acetone, etc. When all the materials are in the oxide form, their solubility becomes irrelevant, and the liquid simply becomes a dispersion medium.

Zirconia can be admixed with the other ingredients in any conventional high shear mixer. It is preferred to have the slurry mixture carry at least about 70 weight % solids loading.

Substantially any conventional process may be used for drying the slurry mixture such as a roto drier, a spray drier, a freeze drier, etc.

When the stabilizers are added in salt form, the calcining temperature used to decompose the salts may vary in the range of from about 500 to 800 °C.

The ZrO_2 powder, which has either a calcined salt, dried oxide or a mixture, is milled for a period of time sufficient to provide complete homogeneity. The milling time will also depend on the particle size desired in the product. For a ZrO_2 with an initial particle size in the range of about 6 down to 1 μm , a preferred milling time is in the range 8 - 12 hours.

The dry powder can be pressed into greenware shapes for sintering, e.g., at pressures of 551.6 - 1,034.3 bar (8,000 - 15,000 psi) as conventionally used.

Sintering is the final step, and this should be carried out in a furnace with the product exposed to air, at about 1430-1500 °C for about 1-3 hours, and preferably about 1465-1475 °C for about 2-3 hours. Higher temperatures could be used, but the grain size would adversely increase.

In addition to the dysprosia and ceria stabilizer, the third component stabilizer utilized is either yttria or titania or a mixture of these two stabilizers containing up to a combined total of 2.3 mole %. Also, additional stabilizers known in the art such as MgO may be added in minor amounts such as up to 2 mole percent with the three component stabilizer of this invention.

Table 1 below illustrates the ranges for the stabilized ZrO₂ compositions.

Table 1

Stabilized Zirconia Compositions

<u>Ingredient</u>	<u>Mole Percent</u>	
	<u>Broad Range</u>	<u>Preferred Range</u>
Dysprosia	0.3 - 1.3	0.3 - 1.0
Ceria	7.0 - 8.5	8 - 8.5
Yttria or Titania		
a. Yttria	0.5 - 0.8	0.5 - 0.6
b. Titania	0.8 - 1.5	.9 - 1.0
Zirconia in tetragonal form, balance to make 100 mole percent.		

Having described the basic aspects of the invention, the following examples are given to illustrate specific embodiments thereof.

Example 1

This example describes the preparation of a stabilized zirconia composition according to the present invention.

The following ingredients were assembled:

ZrO₂ = 111.76 g, 90.7 mole percent, average particle size about 0.5 μm.

Y₂O₃ = 1.129 g, 0.5 mole percent (from Y(NO₃)₃)

Dy₂O₃ = 1.12 g, 0.3 mole percent (from Dy(NO₃)₃)

CeO₂ = 14.6302 g, 8.5 mole percent (from Ce(NO₃)₄)

The nitrates were mixed in 300 ml water with stirring until completely dissolved. The monoclinic zirconia powder (2-Tech Corp. New Hampshire) was then added to the solution, and the slurry was thoroughly mixed in a 1/2-liter plastic jar with 1.27cm (1/2 inch) alumina balls. The slurry was then dried under a heat lamp to form a powder. The powder was calcined at 650°C for 1 hour to decompose the nitrates to the oxide form. The calcined powder was milled in a ball mill for 8 hours, and the processed powder was dry-pressed into a ceramic shape (6.1 x 3.8mm (0.24 x 0.15 inch) cross section) and sintered in a furnace in air at 1465°C for 3 hours.

Example 2-6

Examples 2 - 6 were carried out by the same general procedure of Example 1 with the ingredients set forth in Table 2 below.

Example 7

The products from Examples 1 to 6 were analyzed using conventional test procedures described below with the results reported in Table 2.

Flexural strength. Four-point bend test. The specimens/bars were tested under the following conditions:

Span: Inner = 1.27cm (0.5").

Outer = 2.54cm (1.0").

Cross head speed: 0.0508cm (0.02 in)/min.

Width of the bar (approx.) = 0.4826cm (0.1900 inches).

Thickness of the bar (approx.) = 0.3302cm (0.1300 inches).

Machine: Instron.

Low temperature stability: This test is performed in an autoclave maintained at 200 °C. The water vapor pressure was 6.9bar (100 psi) (this was generated by addition of approximately 3-4 ml of water at room temperature). The samples were held under the above conditions for 250 hours. The testing for degradation in strength was done using a dye penetrant and later tested for flexural strength.

Fracture toughness: This was measured using the indentation and the pre-notched beam technique. The experiments were done at 10-20 kg load.

Hardness: Vickers hardness was measured using 1 kg load.

Thermal shock. The theory of thermal shock evaluation is described by Hassellman in J. Amer. Ceram. Soc., Vol 52, No. 11 pages 600-604 (1969). Following Hassellman's technique the samples were heated to the desired temperature and equilibrated at that temperature for ten minutes before they were instantaneously quenched into the room temperature bath (at 25 °C) which was agitated vigorously when the sample was placed in the bath to maintain the bath at its constant temperature. The difference between the heated temperature and the room temperature quench is reported as the delta temperature in the thermal shock value in Table 2 through which the sample survived.

Erosion test. Six zirconia specimens sit on a rotating disk in a chamber. No. 36 SiC grit is blasted at the disk at 3.45bar (50 psi), at a 5.08cm (2 inch) distance from samples. Comparisons were made to commercially available ceramic materials.

Thermal expansion: An Orton Dilatometer was used.

Table 2

Influence of Stabilizers on Zirconia Mole Percent						
Ingredient	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
ZrO ₂	90.7	91.0	89.7	90.0	90.1	90.5
Dy ₂ O ₃	0.3	1.0	0.8	0.5	0	0.5
Y ₂ O ₃	0.5	0	0	0	0.9	0
CeO ₂	8.5	7.0	8.0	8.0	7.0	8.0
TiO ₂	0	1.0	1.5	1.5	0	1.0
MgO	0	0	0	0	2.0	0
Flexural strength, N/mm ² (ksi)	827.4 (120)	737.8 (107)	703.3 (102)	726.0 (105.3)	655.0 (95.0)	827.4 (120.0)
Low Temp. stability	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Weak	Excellent
Fracture toughness, MPa m ^{1/2}	8-10.5	9.6	n/a	n/a	7.5	n/a
Hardness, Kg/mm ²	1050	1050	n/a	n/a	n/a	n/a
Thermal shock °C	300	300	n/a	n/a	300	n/a
Abrasion resistance	Excellent	Excellent	n/a	n/a	n/a	n/a
Erosion resistance	Excellent	Excellent	n/a	n/a	n/a	n/a
Thermal expansion x10 ⁻⁶ /°C	11.0	11.0	n/a	n/a	11.0	11.0
n/a = not available						

Table 2 shows the general over-all improvement to a zirconia shape provided by stabilizers according to the present the invention. Examples 1-4 and 6 demonstrate the invention. Example 5 is a control and shows the result when one of the three required stabilizers is omitted, in this case, dysprosia. Note that the omission results in destabilization as seen by the weak low temperature stability for Example 5.

From a comparison Examples 1-3, it is seen that yttria enhances the flexural strength. From a comparison of Examples 1 and 5 it is seen that dysprosia enhances fracture toughness and low temperature stability. Ceria, from other studies, has been found to enhance the low temperature stability.

Claims

Claims for the following Contracting States : AT, DE, FR, GB, IT, SE

1. A stabilized zirconia composition comprised on a molar basis of:
 - A) between 0.3 - 1.3 percent dysprosia;
 - B) between 7.0 - 8.5 percent ceria;
 - C) a third stabilizer selected from the group consisting of
 - (i) between 0.5 - 0.8 percent yttria;
 - (ii) between 0.8 - 1.5 percent titania; and
 - (iii) mixtures thereof containing up to a combined total of 2.3 percent; and
 - D) the balance to make 100 percent zirconia.
2. Composition according to Claim 1, wherein the composition comprises
 - A) between 0.3- 1.0 percent dysprosia;
 - B) between 8.0 - 8.5 percent ceria;
 - C) a third stabilizer selected from the group consisting of
 - (i) between 0.5 - 0.6 percent yttria;
 - (ii) between 0.9 - 1.0 percent titania; and
 - (iii) mixtures thereof containing up to a combined total of 1.6 percent; and
 - D) the balance to make 100 percent zirconia.
3. Composition according to Claim 2, wherein dysprosia is 0.3 percent; ceria is 8.5 percent; and yttria is 0.5 percent or preferably wherein dysprosia is 1.0 percent; ceria is 7.0 percent; and titania is 1.0 percent.
4. Shaped ceramic article comprising the composition of Claims 1-3.
5. Method of forming a stabilized tetragonal ceramic zirconia comprising the steps
 - A) forming a wet mixture comprising on a molar basis the following oxides or their heat decomposable salts which will form the oxide on heating
 - (a) between 0.3 -1.3 percent dysprosia;
 - (b) between 7.0 - 8.5 percent ceria;
 - (c) a third stabilizer selected from the group consisting of
 - (i) between 0.5 - 0.8 percent yttria;
 - (ii) between 0.8 - 1.5 percent titania; and
 - (iii) mixtures thereof containing up to a combined total of 2.3 percent; and
 - (d) the balance to make 100 percent zirconia;
 - B) drying the mixture;
 - C) optionally calcining the dried mixture from step B) at 500 - 800 ° C when the mixture contains heat decomposable salts; and
 - D) sintering the mixture of step B) or step C) at 1465-1475 ° C.
6. Method according to Claim 5, wherein the dried mixture of step B) contains decomposable salts; the mixture of step B) is dried at 500-800 ° C; the thus dried mixture is shaped, and the shaped mixture is sintered in Step D at 1465-1475 ° C.
7. Method according to Claim 6, wherein the mixture in step A) comprises
 - (a) between 0.3-1.0 percent dysprosia;
 - (b) between 8.0 - 8.5 percent ceria;
 - (c) a third stabilizer selected from the group consisting of
 - (i) between 0.5 - 0.6 percent yttria;
 - (ii) between 0.9 - 1.0 percent titania; and
 - (iii) mixtures thereof containing up to a combined total of 1.6 percent; and
 - (d) balance to make 100 percent zirconia.

8. Method according to Claim 6, wherein the dried mixture resulting from step B) is shaped by dry pressing, and the shaped mixture is sintered in step D) at 1465 - 1475 °C.
9. Method according to Claim 6, wherein the mixture of step A) consists essentially of 0.3 percent dysprosia; 8.5 percent ceria; 0.5 percent yttria; and 90.7 percent zirconia or preferably of 1.0 percent dysprosia; 7.0 percent ceria, 1.0 percent titania; and 91.0 percent zirconia.
10. Method according to Claim 5, wherein the wet mixture in step A) comprises components (a), (b), and (d) as nitrates, thereby providing heat-decomposable salts; and calcination in step C) is at about 650 °C.
11. Shaped ceramic article according to Claim 4, wherein the article is a grinding ball, a die, a check valve, a valve tappet wear button, a valve seat, an oxygen sensor sleeve, a diesel piston cap, or a diesel precombustion chamber element.
12. Article according to Claim 11, wherein the composition comprises
 - (a) between 0.3-1.0 percent dysprosia;
 - (b) between 8.0 - 8.5 percent ceria;
 - (c) a third stabilizer selected from the group consisting of
 - (i) between 0.5 - 0.6 percent yttria;
 - (ii) between 0.9 - 1.0 percent titania; and
 - (iii) mixtures thereof containing up to a combined total of 1.6 percent; and
 - (d) balance to make 100 percent zirconia.
13. Article according to Claim 12, wherein the composition consists essentially of
 - (a) 0.3 percent dysprosia;
 - (b) 8.5 percent ceria;
 - (c) 0.5 percent yttria; and
 - (d) 90.7 percent zirconiaor preferably
 - (a) 0.8 percent dysprosia;
 - (b) 8.0 percent ceria;
 - (c) 1.5 percent titania; and
 - (d) 89.7 percent zirconia.

Claims for the following Contracting State : ES

1. Method of forming a stabilized tetragonal ceramic zirconia comprising the steps
 - A) forming a wet mixture comprising on a molar basis the following oxides or their heat decomposable salts which will form the oxide on heating
 - (a) between 0.3 -1.3 percent dysprosia;
 - (b) between 7.0 - 8.5 percent ceria;
 - (c) a third stablizer selected from the group consisting of
 - (i) between 0.5 - 0.8 percent yttria;
 - (ii) between 0.8 - 1.5 percent titania; and
 - (iii) mixtures thereof containing up to a combined total of 2.3 percent; and
 - (d) the balance to make 100 percent zirconia;
 - B) drying the mixture;
 - C) optionally calcining the dried mixture from step B) at 500 - 800 °C when the mixture contains heat decomposable salts; and
 - D) sintering the mixture of step B) or step C) at 1465-1475 °C.
2. Method according to Claim 1, wherein the dried mixture of step B) contains decomposable salts; the mixture of step B) is dried at 500-800 °C; the thus dried mixture is shaped, and the shaped mixture is sintered in Step D at 1465-1475 °C.
3. Method according to Claim 2, wherein the mixture in step A) comprises
 - (a) between 0.3-1.0 percent dysprosia;

- (b) between 8.0 - 8.5 percent ceria;
 - (c) a third stabilizer selected from the group consisting of
 - (i) between 0.5 - 0.6 percent yttria;
 - (ii) between 0.9 - 1.0 percent titania; and
 - (iii) mixtures thereof containing up to a combined total of 1.6 percent; and
 - (d) balance to make 100 percent zirconia.
4. Method according to Claim 2, wherein the dried mixture resulting from step B) is shaped by dry pressing, and the shaped mixture is sintered in step D) at 1465 - 1475 °C.
5. Method according to Claim 2, wherein the mixture of step A) consists essentially of 0.3 percent dysprosia; 8.5 percent ceria; 0.5 percent yttria; and 90.7 percent zirconia or preferably of 1.0 percent dysprosia; 7.0 percent ceria, 1.0 percent titania; and 91.0 percent zirconia.
6. Method according to Claim 1, wherein the wet mixture in step A) comprises components (a), (b), and (d) as nitrates, thereby providing heat-decomposable salts; and calcination in step C) is at about 650 °C.
7. A stabilized zirconia composition comprised on a molar basis of:
- A) between 0.3 - 1.3 percent dysprosia;
 - B) between 7.0 - 8.5 percent ceria;
 - C) a third stabilizer selected from the group consisting of
 - (i) between 0.5 - 0.8 percent yttria;
 - (ii) between 0.8 - 1.5 percent titania; and
 - (iii) mixtures thereof containing up to a combined total of 2.3 percent; and
 - D) the balance to make 100 percent zirconia.
8. Composition according to Claim 7, wherein the composition comprises
- A) between 0.3- 1.0 percent dysprosia;
 - B) between 8.0 - 8.5 percent ceria;
 - C) a third stabilizer selected from the group consisting of
 - (i) between 0.5 - 0.6 percent yttria;
 - (ii) between 0.9 - 1.0 percent titania; and
 - (iii) mixtures thereof containing up to a combined total of 1.6 percent; and
 - D) the balance to make 100 percent zirconia.
9. Composition according to Claim 8, wherein dysprosia is 0.3 percent; ceria is 8.5 percent; and yttria is 0.5 percent or preferably wherein dysprosia is 1.0 percent; ceria is 7.0 percent; and titania is 1.0 percent.
10. Shaped ceramic article comprising the composition of Claims 7-9.
11. Shaped ceramic article according to Claim 10, wherein the article is a grinding ball, a die, a check valve, a valve tappet wear button, a valve seat, an oxygen sensor sleeve, a diesel piston cap, or a diesel precombustion chamber element.
12. Article according to Claim 11, wherein the composition comprises
- (a) between 0.3-1.0 percent dysprosia;
 - (b) between 8.0 - 8.5 percent ceria;
 - (c) a third stabilizer selected from the group consisting of
 - (i) between 0.5 - 0.6 percent yttria;
 - (ii) between 0.9 - 1.0 percent titania; and
 - (iii) mixtures thereof containing up to a combined total of 1.6 percent; and
 - (d) balance to make 100 percent zirconia.
13. Article according to Claim 12, wherein the composition consists essentially of

- (a) 0.3 percent dysprosia;
- (b) 8.5 percent ceria;
- (c) 0.5 percent yttria; and
- (d) 90.7 percent zirconia

or preferably

- (a) 0.8 percent dysprosia;
- (b) 8.0 percent ceria;
- (c) 1.5 percent titania; and
- (d) 89.7 percent zirconia.

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, DE, FR, GB, IT, SE

1. Stabilisierte Zirkoniumoxidzusammensetzung, umfassend auf einer molaren Basis:

- A) zwischen 0,3 - 1,3 % Dysprosiumoxid;
- b) zwischen 7,0 - 8,5 % Ceroxid;
- c) einen dritten Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - (i) zwischen 0,5 - 0,8 % Yttriumoxid;
 - (ii) zwischen 0,8 - 1,5 % Titanoxid; und
 - (iii) Mischungen von diesen, enthaltend einen kombinierten Gesamtanteil von bis zu 2,3 %; und
- D) Rest auf 100 % Zirkoniumoxid.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Zusammensetzung umfaßt

- A) zwischen 0,3 - 1,0 % Dysprosiumoxid;
- b) zwischen 8,0 - 8,5 % Ceroxid;
- c) einen dritten Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - (i) zwischen 0,5 - 0,6 % Yttriumoxid;
 - (ii) zwischen 0,9 - 1,0 % Titanoxid; und
 - (iii) Mischungen von diesen, enthaltend einen kombinierten Gesamtanteil von bis zu 1,6 %; und
- d) Rest auf 100% Zirkoniumoxid.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, worin Dysprosiumoxid 0,3 %; Ceroxid 8,5 % und Yttriumoxid 0,5 % ausmachen; oder vorzugsweise worin Dysprosiumoxid 1,0 %; Ceroxid 7,0 % und Titanoxid 1,0 % ausmachen.

4. Geformter keramischer Gegenstand, umfassend die Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3.

5. Verfahren zur Bildung eines stabilisierten, tetragonalen, keramischen Zirkoniumoxids, umfassend die Stufen

- A) Bildung einer feuchten Mischung, umfassend auf einer molaren Basis die folgenden Oxide oder ihre wärmezersetzlichen Salze, die beim Erhitzen das Oxid bilden
 - a) zwischen 0,3 - 1,3 % Dysprosiumoxid;
 - b) zwischen 7,0 - 8,5 % Ceroxid;
 - c) einen dritten Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - (i) zwischen 0,5 - 0,8 % Yttriumoxid;
 - (ii) zwischen 0,8 - 1,5 % Titanoxid; und
 - (iii) Mischungen von diesen, enthaltend einen kombinierten Gesamtanteil von bis zu 2,3 %; und
 - d) Rest auf 100 % Zirkoniumoxid;
- B) Trocknen der Mischung;
- C) gegebenenfalls Calcinieren der getrockneten Mischung von Stufe B bei 500 - 800 °C, sofern die Mischung wärmezersetzliche Salze enthält; und
- D) Sintern der Mischung von Stufe B) oder Stufe C) bei 1465 - 1475 °C.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin die getrocknete Mischung von Stufe B) zersetzliche Salze enthält; die Mischung von Stufe B) bei 500 bis 800 °C getrocknet wird; die so erhaltene Mischung geformt und die geformte Mischung in Stufe D) bei 1465-1475 °C gesintert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin die Mischung in Stufe A) umfaßt

- (a) zwischen 0,3 - 1,0 % Dysprosiumoxid;
- (b) zwischen 8,0 - 8,5 % Ceroxid;
- (c) einen dritten Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - (i) zwischen 0,5 - 0,6 % Yttriumoxid;
 - (ii) zwischen 0,9 - 1,0 % Titanoxid; und
 - (iii) Mischungen von diesen, enthaltend einen kombinierten Gesamtanteil von bis zu 1,6 %; und
- (d) Rest auf 100 % Zirkoniumoxid.

8. Verfahren nach Anspruch 6, worin die getrocknete Mischung aus Stufe B) durch Trockenverpressen geformt und die geformte Mischung in Stufe D) bei 1465 - 1475 °C gesintert werden.

9. Verfahren nach Anspruch 6, worin die Mischung von Stufe A) im wesentlichen besteht aus 0,3 % Dysprosiumoxid; 8,5 % Ceroxid; 0,5 % Yttriumoxid; und 90,7 % Zirkoniumoxid, oder vorzugsweise aus 1,0 % Dysprosiumoxid; 7,0 % Ceroxid; 1,0 % Titanoxid; und 91,0 % Zirkoniumoxid.

10. Verfahren nach Anspruch 5, worin die feuchte Mischung in Stufe A) die Komponenten (a), (b), und (d) in Form von Nitraten umfaßt, wodurch wärmezersetzliche Salze zur Verfügung gestellt werden; und worin die Calcinierung in Stufe C) bei etwa 650 °C erfolgt.

11. Geformter keramischer Gegenstand nach Anspruch 4, worin der Gegenstand eine Mahlkugel, eine Preßform, ein Absperrventil, eine Ventilstößelverschleißplatte, eine Ventilklappe, eine Sauerstoffsensormanschette, eine Dieselpolbenkappe oder ein Element einer Dieselvorbrennungskammer ist.

12. Gegenstand nach Anspruch 11, bei welchem die Zusammensetzung umfaßt,

- (a) zwischen 0,3 - 1,0 % Dysprosiumoxid;
- (b) zwischen 8,0 - 8,5 % Ceroxid;
- (c) einen dritten Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - (i) zwischen 0,5 - 0,6 % Yttriumoxid;
 - (ii) zwischen 0,9 - 1,0 % Titanoxid; und
 - (iii) Mischungen von diesen, enthaltend einen kombinierten Gesamtanteil von bis zu 1,6 %; und
- (d) Rest auf 100 % Zirkoniumoxid.

13. Gegenstand nach Anspruch 12, bei welchem die Zusammensetzung im wesentlichen besteht aus

- (a) 0,3 % Dysprosiumoxid;
- (b) 8,5 % Ceroxid;
- (c) 0,5 % Yttriumoxid; und
- (d) 90,7 % Zirkoniumoxid;

oder vorzugsweise aus

- (a) 0,8 % Dysprosiumoxid;
- (b) 8,0 % Ceroxid;
- (c) 1,5 % Titanoxid; und
- (d) 89,7 % Zirkoniumoxid.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Bildung eines stabilisierten, tetragonalen, keramischen Zirkoniumoxids, umfassend die Stufen

A) Bildung einer feuchten Mischung, umfassend auf einer molaren Basis die folgenden Oxide oder ihre wärmezersetzlichen Salze, die beim Erhitzen das Oxid bilden,

- (a) zwischen 0,3 - 1,3 % Dysprosiumoxid;
- (b) zwischen 7,0 - 8,5 % Ceroxid;
- (c) einen dritten Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - (i) zwischen 0,5 - 0,8 % Yttriumoxid;
 - (ii) zwischen 0,8 - 1,5 % Titanoxid; und

- (iii) Mischungen davon, enthaltend einen kombinierten Gesamtanteil von bis zu 2,3 %; und
- (d) Rest auf 100 % Zirkoniumoxid;

B) Trocknen der Mischung;

- C) gegebenenfalls Calcinieren der getrockneten Mischung von Stufe B) bei 500 - 800 °C, sofern die Mischung wärmeersetzliche Salze enthält; und
D) Sintern der Mischung der Stufe B) oder der Stufe C) bei 1465 - 1475 °C.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die getrocknete Mischung von Stufe B) wärmeersetzliche Salze enthält, die Mischung von Stufe B) bei 500 - 800 °C getrocknet wird; die so getrocknete Mischung geformt und die geformte Mischung in Stufe D) bei 1465 - 1475 °C gesintert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem die Mischung in Stufe A) umfaßt
 - (a) zwischen 0,3 - 1,0 % Dysprosiumoxid;
 - (b) zwischen 8,0 - 8,5 % Ceroxid;
 - (c) einen dritten Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - (i) zwischen 0,5 - 0,6 % Yttriumoxid;
 - (ii) zwischen 0,9 - 1,0 % Titanoxid; und
 - (iii) Mischungen davon, enthaltend einen kombinierten Gesamtanteil von bis zu 1,6 %; und
 - (d) Rest auf 100 % Zirkoniumoxid.
4. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem die getrocknete Mischung aus Stufe B) durch Trockenverpressen geformt und die geformte Mischung in Stufe D) bei 1465 - 1475 °C gesintert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem die Mischung von Stufe A) im wesentlichen besteht aus 0,3 % Dysprosiumoxid; 8,5 % Ceroxid; 0,5 % Yttriumoxid und 90,7 % Zirkoniumoxid, oder vorzugsweise aus 1,0 % Dysprosiumoxid; 7,0 % Ceroxid, 1,0 % Titanoxid und 91,0 % Zirkoniumoxid.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die feuchte Mischung in Stufe A) die Komponenten (a), (b) und (d) in Form von Nitraten umfaßt und dabei wärmeersetzliche Salze zur Verfügung stellt; und die Calcinierung in Stufe C) bei etwa 650 °C erfolgt.
7. Stabilisierte Zirkoniumoxidzusammensetzung, umfassend auf einer molaren Basis:
 - A) zwischen 0,3 - 1,3 % Dysprosiumoxid;
 - B) zwischen 7,0 - 8,5 % Ceroxid;
 - C) einen dritten Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - (i) zwischen 0,5 - 0,8 % Yttriumoxid;
 - (ii) zwischen 0,8 - 1,5 % Titanoxid; und
 - (iii) Mischungen davon, enthaltend einen kombinierten Gesamtanteil von bis zu 2,3 %; und
 - D) Rest auf 100% Zirkoniumoxid.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die Zusammensetzung umfaßt
 - A) zwischen 0,3 - 1,0 % Dysprosiumoxid;
 - B) zwischen 8,0 - 8,5 % Ceroxid;
 - C) einen dritten Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - (i) zwischen 0,5 - 0,6 % Yttriumoxid;
 - (ii) zwischen 0,9 - 1,0 % Titanoxid; und
 - (iii) Mischungen davon, enthaltend einen kombinierten Gesamtanteil von bis zu 1,6 %; und
 - D) Rest auf 100 % Zirkoniumoxid.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin Dysprosiumoxid 0,3 %; Ceroxid 8,5 %; und Yttriumoxid 0,5 % ausmachen, oder vorzugsweise Dysprosiumoxid 1,0 %; Ceroxid 7,0 %; und Titanoxid 1,0 % ausmachen.
10. Geformter keramischer Gegenstand, umfassend die Zusammensetzung nach den Ansprüchen 7 bis 9.
11. Geformter keramischer Gegenstand nach Anspruch 10, wobei der Gegenstand eine Mahlkugel, eine Preßform, ein Absperrventil, eine Ventilstößelverschleißplatte, eine Ventilklappe, eine Sauerstoffsensormanschette, eine Dieselkolbenkappe oder ein Element einer Dieselvorbrennkammer ist.

12. Gegenstand nach Anspruch 11, bei welchem die Zusammensetzung umfaßt

- (a) zwischen 0,3 - 1,0 % Dysprosiumoxid;
- (b) zwischen 8,0 - 8,5 % Ceroxid;
- (c) einen dritten Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - (i) zwischen 0,5 - 0,6 % Yttriumoxid;
 - (ii) zwischen 0,9 - 1,0 % Titanoxid; und
 - (iii) Mischungen davon, enthaltend einen kombinierten Gesamtanteil von bis zu 1,6 %; und
- (d) Rest auf 100 % Zirkoniumoxid.

13. Gegenstand nach Anspruch 12, bei welchem die Zusammensetzung im wesentlichen besteht aus

- (a) 0,3 % Dysprosiumoxid;
- (b) 8,5 % Ceroxid;
- (c) 0,5 % Yttriumoxid; und
- (d) 90,7 % Zirkoniumoxid;

oder vorzugsweise aus

- (a) 0,8 % Dysprosiumoxid;
- (b) 8,0 % Ceroxid;
- (c) 1,5 % Titanoxid; und
- (d) 89,7 % Zirkoniumoxid.

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, DE, FR, GB, IT, SE

1. Composition de zircone stabilisée composée sur une base molaire de ;

- A) entre 0,3 et 1,3 pour cent d'oxyde de dysprosium;
- B) entre 7,0 et 8,5 pour cent de dioxyde de cérium;
- C) un troisième stabilisant choisi dans le groupe consistant de
 - (i) entre 0,5 et 0,8 pour cent d'oxyde d'yttrium;
 - (ii) entre 0,8 et 1,5 pour cent d'oxyde de titane; et
 - (iii) des mélanges de ceux-ci contenant jusqu'à un total combiné de 2,3 pour cent; et
- D) la balance pour faire 100 pour cent d'oxyde de zirconium.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la composition comprend :

- A) entre 0,3 et 1,0 pour cent d'oxyde de dysprosium;
- B) entre 8,0 et 8,5 pour cent d'oxyde de cérium;
- C) un troisième stabilisant choisi dans le groupe consistant de
 - (i) entre 0,5 et 0,6 pour cent d'oxyde d'yttrium;
 - (ii) entre 0,9 et 1,0 pour cent d'oxyde de titane; et
 - (iii) des mélanges de ceux-ci contenant jusqu'à un total combiné de 1,6 pour cent; et
- D) la balance pour faire 100 pour cent d'oxyde de zirconium.

3. Composition selon la revendication 2, dans laquelle l'oxyde de dysprosium est de 0,3 pour cent; le dioxyde de cérium est de 8,5 pour cent; et l'oxyde d'yttrium est de 0,5 pour cent ou de préférence dans laquelle l'oxyde de dysprosium est de 1,0 pour cent; le dioxyde de cérium est de 7,0 pour cent; et l'oxyde de titane est de 1,0 pour cent.

4. Article céramique mis en forme comprenant la composition des revendications 1-3.

5. Méthode de formation d'un oxyde de zirconium céramique tétragonal stabilisé comprenant les étapes de

- A) formation d'un mélange humide comprenant sur une base molaire les oxydes suivants ou leurs sels décomposables à la chaleur qui formeront l'oxyde au chauffage
 - (a) entre 0,3 et 1,3 pour cent d'oxyde de dysprosium;
 - (b) entre 7,0 et 8,5 pour cent de dioxyde de cérium;
 - (c) un troisième stabilisant choisi dans le groupe consistant de
 - (i) entre 0,5 et 0,8 pour cent d'oxyde d'yttrium;

- (ii) entre 0,8 et 1,5 pour cent d'oxyde de titane; et
 - (iii) des mélanges de ceux-ci contenant jusqu'à un total combiné de 2,3 pour cent; et
 - (d) la balance pour faire 100 pour cent d'oxyde de zirconium;
 - B) séchage du mélange;
 - 5 C) calcination optionnellement du mélange séché de l'étape B) à 500 - 800 ° C lorsque le mélange contient des sels décomposables à la chaleur; et
 - D) frittage du mélange de l'étape B) ou de l'étape C à 1465-1475 ° C.
6. Méthode selon la revendication 5, dans laquelle le mélange séché de l'étape B) contient des sels décomposables; le mélange de l'étape B) est séché à 500-800 ° C; le mélange ainsi séché est mis en forme, et le mélange mis en forme est traité à l'étape D à 1465-1475 ° C.
7. Méthode selon la revendication 6, dans laquelle le mélange à l'étape A) comprend
- (a) entre 0,3 et 1,0 pour cent d'oxyde de dysprosium;
 - 15 (b) entre 8,0 et 8,5 pour cent de dioxyde de cérium;
 - (c) un troisième stabilisant choisi dans le groupe consistant de
 - (i) entre 0,5 et 0,6 pour cent d'oxyde d'yttrium;
 - (ii) entre 0,9 et 1,0 pour cent d'oxyde de titane; et
 - (iii) des mélanges de ceux-ci contenant jusqu'à un total combiné de 1,6 pour cent; et
 - 20 (d) la balance pour faire 100 pour cent d'oxyde de zirconium.
8. Méthode selon la revendication 6, dans laquelle le mélange séché résultant de l'étape B) est mis en forme par pressage à sec, et le mélange mis en forme est fritté à l'étape D) à 1465-1475 ° C.
9. Méthode selon la revendication 6, dans laquelle le mélange de l'étape A) consiste essentiellement de 0,3 pour cent d'oxyde de dysprosium; 8,5 pour cent de dioxyde de cérium; 0,5 pour cent d'oxyde d'yttrium; et 90,7 pour cent de zircone ou préférentiellement de 1,0 pour cent d'oxyde de dysprosium; 7,0 pour cent de dioxyde de cérium, 1,0 d'oxyde de titane; et 91,0 pour cent d'oxyde de zirconium.
10. Méthode selon la revendication 5, dans laquelle le mélange mouillé à l'étape A) comprend les composants (a), (b) et (d) sous forme de nitrates, procurant par là des sels décomposables à la chaleur; et la calcination dans l'étape C) est à environ 650 ° C.
11. Article céramique mis en forme selon la revendication 4, dans lequel l'article est une bille de broyage, une filière, une vanne de sécurité, un bouton d'usure de came de vanne, un siège de vanne, un manchon de capteur à oxygène, un bouchon de piston de diesel, ou une chambre de précombustion de diesel.
12. Article selon la revendication 11, dans lequel la composition comprend
- 40 (a) entre 0,3 et 1,0 pour cent d'oxyde de dysprosium;
 - (b) entre 8,0 et 8,5 pour cent de dioxyde de cérium;
 - (c) un troisième stabilisant choisi dans le groupe consistant de
 - (i) entre 0,5 et 0,6 pour cent d'oxyde d'yttrium;
 - (ii) entre 0,9 et 1,0 pour cent d'oxyde de titane; et
 - 45 (iii) des mélanges de ceux-ci contenant jusqu'à un total combiné de 1,6 pour cent; et
 - (d) la balance pour faire 100 pour cent d'oxyde de zirconium.
13. Article selon la revendication 12, dans lequel la composition consiste essentiellement de
- (a) 0,3 pour cent d'oxyde de dysprosium;
 - 50 (b) 8,5 pour cent de dioxyde de cérium;
 - (c) 0,5 pour cent d'oxyde d'yttrium; et
 - (d) 90,7 pour cent d'oxyde de zirconium
- ou de préférence
- (a) 0,8 pour cent d'oxyde de dysprosium;
 - 55 (b) 8,0 pour cent de dioxyde de cérium;
 - (c) 1,5 pour cent d'oxyde de titane; et
 - (d) 89,7 pour cent d'oxyde de zirconium.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Méthode de formation d'une zircone céramique tétragonale stabilisée comprenant les étapes de
A) formation d'un mélange humide comprenant sur une base molaire les oxydes suivants ou leurs
sels décomposables à la chaleur qui formeront l'oxyde au chauffage
(a) entre 0,3 et 1,3 pour cent d'oxyde de dysprosium;
(b) entre 7,0 et 8,5 pour cent de dioxyde de cérium;
(c) un troisième stabilisant choisi dans le groupe consistant de
(i) entre 0,5 et 0,8 pour cent d'oxyde d'yttrium;
(ii) entre 0,8 et 1,5 pour cent d'oxyde de titane; et
(iii) des mélange de ceux-ci contenant jusqu'à un total combiné de 2,3 pour cent; et
(d) la balance pour faire 100 pour cent d'oxyde de zirconium;
B) séchage du mélange;
C) calcination optionnellement du mélange séché de l'étape B) à 500 - 800 °C lorsque le mélange
contient des sels décomposables à la chaleur; et
D) frittage du mélange de l'étape B) ou de l'étape C) à 1465-1475 °C.
2. Méthode selon la revendication 1, dans laquelle le mélange séché de l'étape B) contient des sels
décomposables;
le mélange de l'étape B) est séché à 500-800 °C; le mélange ainsi séché est mis en forme, et le
mélange mis en forme est fritté à l'étape D) à 1465-1475 °C.
3. Méthode selon la revendication 2, dans laquelle le mélange à l'étape A) comprend
(a) entre 0,3 et 1,0 pour cent d'oxyde de dysprosium;
(b) entre 8,0 et 8,5 pour cent de dioxyde de cérium;
(c) un troisième stabilisant choisi dans le groupe consistant de
(i) entre 0,5 et 0,6 pour cent d'oxyde d'yttrium;
(ii) entre 0,9 et 1,0 pour cent d'oxyde de titane; et
(iii) des mélanges de ceux-ci contenant jusqu'à un total combiné de 1,6 pour cent; et
(d) la balance pour faire 100 pour cent de zircone.
4. Méthode selon la revendication 2, dans laquelle le mélange séché résultant de l'étape B) est mis en
forme par pressage sec, et le mélange mis en forme est fritté à l'étape D) à 1465-1475 °C.
5. Méthode selon la revendication 2, dans laquelle le mélange à l'étape A) consiste essentiellement de 0,3
pour cent d'oxyde de dysprosium; 8,5 pour cent de dioxyde de cérium; 0,5 pour cent d'oxyde
d'yttrium; et 90,7 pour cent de zircone ou de préférence de 1,0 pour cent d'oxyde de dysprosium; 7,0
pour cent de dioxyde de cérium, 1,0 pour cent d'oxyde de titane; et 91,0 % de zircone.
6. Méthode selon la revendication 1, dans laquelle le mélange mouillé à l'étape A) comprend les
composants (a), (b) et (d) en tant que nitrates, procurant par là des sels décomposables à la chaleur; et
la calcination à l'étape C) est à environ 650 °C.
7. Composition de zircone stabilisée comprenant sur une base molaire :
A) entre 0,3 et 1,3 pour cent d'oxyde de dysprosium;
B) entre 7,0 et 8,5 pour cent de dioxyde de cérium;
C) un troisième stabilisant choisi dans le groupe consistant de
(i) entre 0,5 et 0,8 pour cent d'oxyde d'yttrium;
(ii) entre 0,8 et 1,5 pour cent d'oxyde de titane; et
(iii) des mélanges de ceux-ci contenant jusqu'à un total combiné de 2,3 pour cent; et
D) la balance pour faire 100 pour cent de zircone.
8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle la composition comprend
A) entre 0,3 et 1,0 pour cent d'oxyde de dysprosium;
B) entre 8,0 et 8,5 pour cent de dioxyde de cérium;
C) un troisième stabilisant choisi dans le groupe consistant de
(i) entre 0,5 et 0,6 pour cent d'oxyde d'yttrium;
(ii) entre 0,9 et 1,0 pour cent d'oxyde de titane; et

(iii) des mélanges de ceux-ci contenant jusqu'à un total combiné de 1,6 pour cent; et
D) la balance pour faire 100 pour cent d'oxyde de zirconium.

- 5 9. Composition selon la revendication 8, dans laquelle
l'oxyde de dysprosium est de 0,3 pour cent;
le dioxyde de cérium est de 8,5 pour cent; et
l'oxyde d'yttrium est de 0,5 pour cent ou de préférence dans laquelle
l'oxyde de dysprosium est de 1,0 pour cent;
l'oxyde de cérium est de 7,0 pour cent; et
10 l'oxyde de titane est de 1,0 pour cent.
10. Article céramique mis en forme comprenant la composition des revendications 7-9.
- 15 11. Article céramique mis en forme selon la revendication 10, dans lequel l'article est une bille de broyage,
une filée, une vanne de sécurité, un bouton d'usure de came de vanne, un siège de vanne, un
manchon de capteur d'oxygène, un bouchon de piston de diesel ou un élément de chambre de
précombustion de diesel.
- 20 12. Article selon la revendication 11, dans lequel la composition comprend
(a) entre 0,3 et 1,0 pour cent d'oxyde de dysprosium;
(b) entre 8,0 et 8,5 pour cent d'oxyde de cérium;
(c) un troisième stabilisant choisi dans le groupe consistant de
(i) entre 0,5 et 0,6 pour cent d'oxyde d'yttrium;
(ii) entre 0,9 et 1,0 pour cent d'oxyde de titane; et
25 (iii) des mélanges de ceux-ci contenant jusqu'à un total combiné de 1,6 pour cent; et
(d) la balance pour faire 100 pour cent de zircone.
- 30 13. Article selon la revendication 12, dans lequel la composition consiste essentiellement de
(a) 0,3 pour cent d'oxyde de dysprosium;
(b) 8,5 pour cent de dioxyde de cérium;
(c) 0,5 pour cent d'oxyde d'yttrium; et
(d) 90,7 pour cent d'oxyde de zirconium
ou préféablement
(a) 0,8 pour cent d'oxyde de dysprosium;
35 (b) 8,0 pour cent de dioxyde de cérium;
(c) 1,5 pour cent d'oxyde de titane; et
(d) 89,7 pour cent de zircone.

40

45

50

55